

MECANOSÍNTESIS DE CARBUROS DE TITANIO

JHON ALEXANDER DE LA CRUZ DELGADO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE ENERGÉTICA Y MECÁNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA
SANTIAGO DE CALI
2008

MECANOSÍNTESIS DE CARBUROS DE TITANIO

JHON ALEXANDER DE LA CRUZ DELGADO

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Mecánico

Directores

HÉCTOR E. JARAMILLO SUÁREZ, MSc.
Docente Departamento de Energética y Mecánica

NELLY CECILIA ALBA DE SANCHEZ, PhD.
Docente Departamento de Ciencias Básicas de Ingeniería
Investigadores del Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE ENERGÉTICA Y MECÁNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA
SANTIAGO DE CALI
2008

Nota de aceptación:

Aprobado por el Comité de Grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad Autónoma de Occidente para optar al título de Ingeniero Mecánico.

ROBERT COOPER MsC.
Jurado

MAURICIO BARRERA MsC.
Jurado

Santiago de Cali, 31 de Marzo de 2008

Este Trabajo se lo dedico a mis padres José Alcides De la Cruz y María Elsy Delgado, porque gracias a ellos y a su insistencia en una buena educación, logré beneficiarme de la misma, para poder crearme un buen futuro. Gracias a su sacrificio, tanto mis hermanos como yo hemos contado siempre con su apoyo incondicional para formarnos como personas íntegras, con valores y principios éticos y morales.

A mis hermanos Sandra Patricia, Miryey y José Andrés, porque con la ayuda de ellos he podido seguir con mis estudios, y su constante aliento no me ha dejado claudicar, sino empeñándome en terminar mi pregrado universitario.

A toda mi familia que ha sido mi apoyo, mi consejera y empuje constante para que, cada día me esfuerce más y alcance mis metas.

Agradezco y dedico este trabajo también a todas aquellas personas, profesores, compañeros de estudio y amigos, que estuvieron siempre pendientes de mí, dándome ánimo durante todo este tiempo. Muchas gracias.

Mi especial gratitud para el grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales, en donde me dieron la oportunidad de realizar este proyecto, brindándome todo su apoyo, confianza y colaboración, para la elaboración de este trabajo de investigación. A la Universidad Autónoma de Occidente, donde tuve mi formación académica y obtuve todas las herramientas para formarme como un buen profesional.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto se elaboró con el apoyo de la Dirección de Investigaciones y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Autónoma de Occidente, el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM bajo el contrato No. RC-043-2005. El desarrollo de la fase experimental se realizó en el laboratorio del Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales (GCIM) de la Universidad Autónoma de Occidente y la caracterización del material se llevó a cabo en los laboratorios de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
2. JUSTIFICACIÓN	16
3. OBJETIVOS	17
3.1 OBJETIVO GENERAL	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. ALEACIÓN MECÁNICA	18
4.1 ANTECEDENTES	18
4.2 MARCO TEÓRICO	20
4.2.1 Proceso de aleación mecánica	20
4.3 PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO	21
4.3.1 Materias primas	21
4.3.2 Agente controlador del proceso	21
4.3.3 Relación bolas/polvos	24
4.3.4 Intensidad de molienda	24
4.3.5 Equipo de molienda	26
4.3.6 Atmósfera controlada	26
4.3.7 Relación de llenado	27
5. EVOLUCIÓN Y ETAPAS PRINCIPALES DE LA MOLIENDA	28

5.1 MOLIENDA DE MATERIALES DÚCTILES Y FRÁGILES	29
6. EQUIPO UTILIZADO EN LA FASE EXPERIMENTAL	31
6.1 MOLINO ATRITOR	31
6.2 MOLIENDA EN UN MOLINO ATRITOR	34
7. MATERIALES UTILIZADOS	35
7.1 DIÓXIDO DE TITANIO	35
7.2 GRAFITO	37
7.3 ALUMINIO	39
8. CARBURO DE TITANIO	42
8.1 SÍNTESIS DE CARBURO DE TITANIO	43
9. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS	45
9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	45
10. DETALLES EXPERIMENTALES	47
10.1 MOLIENDA 1 HÚMEDA	48
10.2 MOLIENDA 2 HÚMEDA	51
10.3 MOLIENDA 3 EN SECO Y EN VACÍO	52
11. RESULTADOS	55
11.1 MOLIENDAS HÚMEDAS	56
11.2 MOLIENDA EN SECO Y EN VACÍO	58
12. CONCLUSIONES	60
13 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Cantidad de PCA usado en diferentes investigaciones	23
Tabla 2. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de la molienda húmeda 1	49
Tabla 3. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de la molienda húmeda 2	51
Tabla 4. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de molienda 3, en seco y en vacío.	53
Tabla 5. Especificación de las paradas de molienda en seco y a presión.	54

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Propiedades del TiO_2	37
Cuadro 2. Propiedades del Grafito	39
Cuadro 3. Propiedades del Aluminio	41
Cuadro 4. Detalles del proceso experimental de molienda de polvos	48

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación esquemática de la molienda, A) en el momento del impacto, B) durante la aglomeración; C) en el momento de la liberación del aglomerado.	20
Figura. 2. Representación esquemática de la molienda de una partícula de material frágil.	29
Figura 3. Representación esquemática de la molienda de una partícula de material dúctil.	30
Figura 4. Molino de bolas atritor, laboratorio GCIM, Universidad Autónoma de Occidente	31
Figura 5. Tazón en corte	32
Figura 6. Motor y reductor	32
Figura 7. Motobomba	33
Figura 8. Tazón molino	33
Figura 9. Esquema y partes del molino atritor	34
Figura 10. Dióxido de titanio	35
Figura 11. Grafito	37
Figura 12. Grafito en polvo	38
Figura 13. Herramientas de corte con recubrimiento de carburos de titanio	42
Figura 14. Insertos y pastillas con recubrimiento de carburo de titanio	42
Figura 15. Fotografía de muestra de polvos de aluminio, grafito y TiO_2	49
Figura 16. Fotografía del molino de bolas atritor del grupo GCIM, Universidad de Occidente	50

Figura 17. Fotografía de las esferas molidoras	51
Figura 18. Equipo del equipo de difracción de rayos x, Universidad del Quindío	55
Figura 19. Difractograma de las moliendas 1 y 2 de TiC a diferentes horas	57
Figura 20. Difractograma molienda en seco y a presión	59
Figura 21. Eje agitador con aspas	61
Figura 22. Tazón en corte	62

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se obtuvo material en polvo con contenido de carburo de titanio (TiC), a partir de polvos de dióxido de titanio y grafito mediante la técnica de aleamiento mecánico en un molino de bolas tipo atritor.

Para dar inicio a esta investigación se diseñó y fabricó el molino de bolas atritor en modalidad de tesis de grado del programa de Ingeniería Mecánica. El diseño lo realizó el estudiante Filiberto Botero¹ y el rediseño y fabricación estuvo a cargo del estudiante Jeisson Rentería². Estas dos tesis se anexan a este trabajo.

La investigación sobre el carburo de titanio inició con la búsqueda de los antecedentes, desarrollo, fundamentos teóricos y métodos de obtención de nuevos materiales por medio del proceso de aleación mecánica. En la primera parte del documento se presenta una breve descripción del proceso de aleación mecánica, se indican los grupos que han trabajado en esta área, la importancia y las aplicaciones en la industria. También se explica en detalle el proceso de aleación mecánica, sus principales variables, y los tipos de materiales que se utilizan en la molienda.

Seguidamente se especifica el equipo de molienda utilizado en la fase experimental, sus componentes, funcionamiento y forma de trabajo durante su operación.

Más adelante, se mencionan y se definen los materiales utilizados en este proceso de aleación mecánica; sus propiedades, características y aplicaciones. A continuación se presenta un estudio del carburo de titanio, sus ventajas, aplicaciones y el proceso y formación del carburo de titanio mediante la mecano-síntesis o aleación mecánica. Luego se describe el proceso de caracterización que se aplica al material obtenido en el proceso, para este caso se utilizó la técnica de difracción de rayos x.

¹ BOTERO, Filiberto. Diseño de un molino de bolas tipo Atritor [CD-ROM]. Santiago de Cali, 2005. 1CD-ROM. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Autónoma de Occidente. Departamento de Energética y Mecánica.

² RENTERÍA, Jeisson et al. Rediseño y construcción de un molino de bolas tipo Atritor [CD-ROM]. Santiago de Cali, 2007. 1CD-ROM. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Autónoma de Occidente. Departamento de Energética y Mecánica.

Al final del documento se describe en detalle el proceso experimental, los resultados conseguidos, las conclusiones, las perspectivas y las recomendaciones del proyecto, que servirán de guía para futuras investigaciones en la obtención de nuevos materiales compuestos mediante la técnica de aleación mecánica en molinos de bolas atritor.

Palabras clave: Aleación mecánica, carburo de titanio, molino atritor, Mecanosíntesis, rayos x.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de innovadoras tecnologías, ha creado la necesidad de producir nuevos materiales, que cumplan con elevada rigidez, alta resistencia mecánica y baja densidad para la fabricación de piezas de máquinas y elementos, para aumentar su vida productiva, minimizar los paros de mantenimiento y costos. Esta búsqueda origina grandes inversiones y un inmenso esfuerzo económico e intelectual en el campo de la investigación que posteriormente tendrá un fruto a nivel industrial y social.

En algunas ocasiones, el método de producir aleaciones a partir del proceso de fundición no es viable debido a los diferentes puntos de fusión de los materiales, solubilidad incompleta, contaminación de agentes indeseados, costos de manufactura, por consumo de energía y problemas de impacto ambiental. La solución a este problema planteado es el uso de una técnica no tradicional, competitiva industrialmente a futuro en la obtención de materiales compuestos, que sea de fácil manejo, bajo costo y amigable con el ecosistema; el método que cumple estas características, es el proceso de aleación mecánica. Este proceso se lleva a cabo utilizando energía de impacto para producir aleaciones en estado sólido a partir de polvos elementales de cualquier tipo de material.

La aleación mecánica se lleva a cabo en molinos de alta energía, que son máquinas que agitan en su interior bolas de acero o cerámica para producir la soldadura y fractura en frío de los materiales a alear que se encuentran en forma de polvo.

El grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales posee dos molinos de bolas: uno tipo planetario³ y el otro tipo atritor⁴. Para el desarrollo de este trabajo se seleccionó el molino de bolas atritor, con el propósito de estudiar la viabilidad de obtener carburo de titanio a partir de dióxido de titanio y grafito.

³SÁNCHEZ STHEPA, Héctor. Síntesis y caracterización de nuevos materiales utilizando tecnologías de polvos. Santiago de Cali, 2003. p. 12. Proyecto de investigación Colciencias. CÓDIGO: 1106-08-14308CT427-2003

⁴ RENTERÍA, Jeisson. Op. cit., 1 CD-ROM.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La investigación en este proyecto se basó en la obtención de carburo de titanio, mediante la técnica de aleamiento mecánico realizada en un molino tipo atritor, partiendo de polvos de dióxido de titanio y grafito. Este tema representa una innovación sabiendo que este material no ha sido obtenido por aleamiento mecánico a partir de los polvos anteriormente mencionados.

La pregunta que este proyecto pretende resolver es:

¿Se puede obtener carburo de titanio a partir del dióxido de titanio y grafito por aleamiento mecánico en un molino de bolas tipo atritor?

2. JUSTIFICACIÓN

Según palma: “La síntesis de carburos se obtiene moliendo polvos del metal en cuestión con polvos de grafito, de esta manera se han obtenido carburos de SiC, TiC, WC, ZrC, VC, MoC, ReC, Cr₃C₂, Fe₃C, Fe₇C₃, Al₄C₃. De la misma manera, se han obtenido siliciuros y otros tipos de carburos”⁵.

La síntesis y caracterización de carburo de titanio, se justifica plenamente, ya que estos compuestos tienen alta dureza y poseen múltiples aplicaciones en el mejoramiento a la resistencia a altas temperaturas y resistencia al desgaste de los diversos materiales. La producción de aceros rápidos reforzados con carburos, y en general con compuestos intermetálicos, por vía pulvimetalúrgica, se convierte en una necesidad, ya que uno de los procesos para aumentar la resistencia al desgaste de las piezas consiste en recubrirlos con soldaduras de alta dureza, o mediante la técnica de rociado térmico, logrando materiales compuestos con alta tenacidad a partir del metal base y de alta dureza por el recubrimiento, este proceso es significativo, cuando la pieza a recubrir es de tamaño considerable, como las mazas de los molinos de los ingenios azucareros y paneleros.

Como parte del desarrollo del proyecto se diseñó y construyó un molino de bolas tipo atritor en modalidad de trabajo de grado⁶, el equipo además de producir nuevos materiales compuestos a costos asequibles, permite al grupo GCIM, el desarrollo de tecnología propia de alta calidad y cierta independencia con respecto a la tecnología de los países desarrollados. Con el molino atritor y éste proyecto de investigación, se pretende sentar una base en el desarrollo de nuevos materiales compuestos con prestaciones novedosas y útiles a la región y al país, ya que cualquier esfuerzo por minimizar el desgaste de los materiales, aumentar su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión es de indiscutible importancia.

⁵ PALMA, Rodrigo et al. Nuevos métodos de fabricación mediante tecnologías de polvos [en línea]. Santiago de Chile: Universidad de Chile, 1999. [consultado 01 de Julio de 2006]. Disponible en internet: http://cabierta.uchile.cl/revista/12/articulos/12_6/index.html.

⁶ RENTERÍA, Op. cit., 1 CD-ROM.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener carburo de titanio en un molino de bolas Atritor, mediante la técnica de aleación mecánica a partir de polvos de dióxido de titanio y grafito.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener carburo de titanio por mecano-síntesis en un molino de bolas atritor.
- Realizar diferentes moliendas, con distintos parámetros de velocidad, tiempo y relación de masas de bolas y polvos.
- Caracterizar el material obtenido por el método de rayos x.

4. ALEACIÓN MECÁNICA

4.1 ANTECEDENTES

Esta técnica fue estudiada y desarrollada por primera vez en el año de 1966, por John S. Benjamín, en el laboratorio de investigación de INCO (Laboratory of the International Nickel Company). El primer intento realizado fue para desarrollar una aleación de dispersión endurecida de óxido con una precipitación gama primaria endurecida en una superaleación de base níquel para una turbina de gas y otros productos resistentes al calor⁷.

Como los óxidos no podían ser dispersos en fase líquida, se requirió de un proceso en estado sólido. A inicio de los años 60's en el laboratorio de investigación INCO's Paul D. Merica, se obtuvo exitosamente níquel anidado en una superficie de grafito mediante esta técnica.

Las partículas aleadas de grafito fueron inyectadas en aluminio fundido usando la técnica sparging con gas inerte argón. En esta etapa, este proceso fue referido como "Molienda/Mezcla" (Milling/Mixing). El término aleación mecánica fue luego introducido por E. C. Mac Queen.

Las aplicaciones en la etapa temprana de investigación después del descubrimiento de la técnica estuvieron limitadas principalmente a aleaciones endurecidas por dispersión; ejemplos típicos de uso son: las superaleaciones y la aleación base aluminio.

La repetida soldadura en frío y fractura con lleva a la formación de capas de óxido en las superficies de las partículas de polvo también como estructuras en forma de capas o láminas. Mediante el proceso extendido de aleación mecánica, se pueden romper capas muy delgadas del óxido que permiten generar una distribución homogénea de la solución sólida.

Man On Lai afirma que: "Utilizando parámetros apropiados durante el proceso de molienda, los nuevos materiales compuestos contendrán alto porcentaje de partículas de tamaño nanométrico. Durante el inicio de esta investigación se invirtió para desarrollar las bases de esta técnica"⁸.

⁷ MAN ON LAI, Lila. Mechanical Alloying. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998. p. 1-5

⁸ Ibid., p. 1-5

Suryanarayana dice que:” En la mayoría de las investigaciones, que se llevaron a cabo entre 1965 y 1973, se realizaron ensayos a nivel de laboratorio, con el objetivo de encontrar nuevas aleaciones para producir partes de máquinas que estarían sometidas a altas temperaturas”⁹.

Según Man On lai: Hacia el año de 1980 se dio crédito al proceso como una herramienta efectiva para la formación de fases amorfas y aleaciones fuera de equilibrio, argumentado por la obtención de compuestos de Y-Co, Ni-Nb, en 1981 y 1983 respectivamente. A partir de 1985 se han llevado a cabo numerosas investigaciones en sinterización de gran variedad de aleaciones con fases estables y metaestables incluyendo: soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias cristalinas y cuasicristalinas, aleaciones amorfas y de estructura nanocristalina. Adicionalmente se reconoció la posibilidad de obtener aleaciones por medio de un proceso conocido como molienda reactiva que involucra reacciones químicas en simultaneo con la aleación mecánica, así se abrió un campo para la mecanoquímica. La molienda reactiva ha sido empleada para producir aluminio endurecido mediante Al_4C_3 y Al_2O_3 . El proceso se lleva a cabo realizando una reacción entre aditivos y las partículas de polvo a moler. Se pueden usar como agentes de control durante la molienda, carbono o grafito y una atmósfera controlada de oxígeno. La introducción de carbono y oxígeno da como resultado Al_4C_3 y Al_2O_3 .

Microestructuras con grano muy fino y compuestos homogéneos se pueden producir por medio de reacciones químicas entre polvos mezclados muy íntimamente. La reacción química durante la aleación mecánica ocurre mediante difusión del soluto. Lo último, aunque es favorecido por la deformación localizada y defectos de red genera incrementos de temperatura que solo son percibidos durante varias horas de procesamiento. Esta técnica ha sido empleada para producir aleaciones Al-C-O reforzadas. Una de las mayores ventajas de las aleaciones en dispersión endurecidas es que retienen gran parte de su fortaleza inclusive trabajando a muy altas temperaturas (90% del punto de fusión). Sin embargo, si el fortalecimiento es producido por precipitación o solución sólida, la resistencia pierde rápidamente efectividad cuando los materiales se usan a altas temperaturas.

Ya en el año 1990 se ha hecho énfasis en desarrollar técnicas de modelamiento matemático y la obtención de compuestos extra duros como nitruros, boruros, carburos y óxidos con aplicación en componentes sometidos a desgaste agresivo¹⁰.

⁹ SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. Colorado:Pergamon, 2001. p. 6-7.

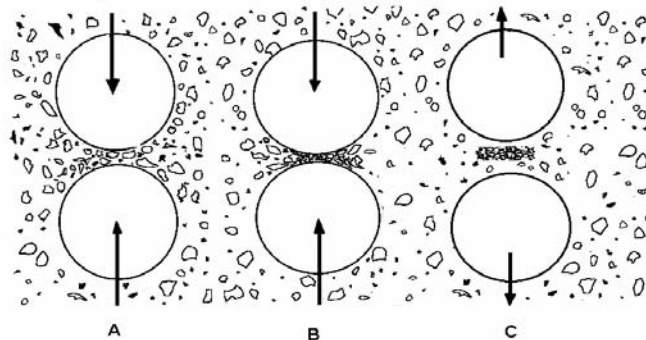
¹⁰ MAN ON LAI, Op. cit., p. 1-5

4.2 MARCO TEÓRICO

4.2.1 Proceso de aleación mecánica. La mezcla de polvo, introducida en el molino de bolas, es sometida a colisiones de alta energía por parte de los elementos moledores. Usualmente el proceso se lleva a cabo en una atmósfera controlada para proteger la aleación del óxido y contaminación que con la interacción entre las bolas moledoras y las partículas de polvo puede caracterizarse por procesos como la soldadura en frío o la deformación plástica y posterior fragmentación de las partículas, hasta que se produce un polvo en que cada partícula está constituida por la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. Así, las continuas y repetidas soldaduras y fracturas son los más importantes procesos implicados que conducen a la transformación material de la estructura cristalina por reacciones en estado sólido.

Navas dice que: La Aleación Mecánica presenta por ello, frente a otros métodos de obtención de polvo, la característica fundamental de realizarse en estado sólido, eliminando de esta forma las limitaciones asociadas a los puntos de fusión y solubilidades relativas. Permitiendo así, la síntesis de nuevas aleaciones partiendo de una mezcla inicial de elementos de alta y baja temperatura de fusión, y la síntesis de aleaciones o materiales compuestos con componentes altamente dispersados, muy lejos de su estado de equilibrio térmico¹¹.

Figura 1. Representación esquemática de la molienda, A) en el momento del impacto, B) durante la aglomeración; C) en el momento de la liberación del aglomerado.



Fuente: SHULTZ, L. Material Science and Engineering. Vol. 97. New York: McGraw-Hill, 1988. p. 15.

Hay que tener en cuenta que antes del aleamiento mecánico siempre se recomienda que los polvos elementales se premezclen o pretrituren, para así obtener una mezcla homogénea; al realizar el proceso al menos uno de los

¹¹ NAVAS, Elisa et al. Aleación Mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. En: Revista de Metalurgia. No. 36 (jun. 2000); p.279-286.

componentes de la aleación debe ser dúctil para de esta manera servir como matriz de los otros materiales, y continúa la molienda, siempre y cuando la relación entre la soldadura, fractura y el promedio del tamaño de las partículas de polvo sean constantes. Adicionalmente, durante la molienda se tienen que controlar varios parámetros como: atmósfera del tazón, relación de pesos bolas/polvo, y los agentes de control del proceso.

4.3 PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO

4.3.1 Materias primas. Las características del polvo inicial son las que determinan la evolución específica del proceso. Habitualmente, se parte de materiales en forma de polvos elementales o compuestos como polvos prealeados, carburos, óxidos, intermetálicos, etc.

La respuesta del polvo a la hora de absorber la energía suministrada por las bolas lo que va a determinar el predominio de la soldadura frente a la fractura en el proceso, por lo que las mezclas pueden clasificarse según la ductilidad de la materia prima, como lo afirma Navas:

a) **Dúctil-dúctil:** En este caso hay un predominio de la soldadura frente a la fractura. Se forma una estructura laminar en las partículas aglomeradas y las láminas van desapareciendo con el tiempo de molienda, permitiendo obtener un material homogéneo. Se produce en el caso de la mezcla de dos materiales metálicos para obtener una aleación o intermetálicos.

b) **Dúctil-frágil:** En este caso se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles, según van fracturándose y van introduciéndose dentro del material dúctil. Esta difusión se ve favorecida por el calentamiento inherente a la técnica. Al final, la homogenización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión y, en su caso, de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del elemento dúctil.

c) **Frágil-frágil:** En esta combinación se produce un claro predominio de la fractura. No obstante, el proceso de aleación da lugar a la formación de capas ultra finas que pueden inducir a la formación de aleaciones¹².

4.3.2 Agente controlador del proceso. Suryanarayana dice que: El proceso de aleación mecánica suele incluir, al menos, un componente dúctil que actúa como soporte o matriz de todos los demás componentes. Es la tendencia específica de éste a la soldadura la que exige la adición del agente controlador del proceso, PCA (Process Control Agent).

¹² Ibid., p. 279-286

Las partículas de polvo, sometidas a colisiones de alta energía dentro del molino, evolucionan a través de continuas soldaduras y fracturas. Sólo un adecuado equilibrio entre ambos fenómenos permite el avance del proceso de forma adecuada. Para evitar la excesiva tendencia a la soldadura que presentan algunos materiales, es necesaria la adición de dicho PCA. De otra forma, desemboca en la soldadura en frío de las partículas en las paredes del molino y en las bolas, imposibilitando el proceso.

Se pueden hacer dos intentos por equilibrar la soldadura en frío y fractura del proceso, la primera técnica es modificar la superficie de las partículas introduciendo un material orgánico que impida el contacto metal-metal que propicia la soldadura. Lo segundo es modificar el modo en que se deforman las partículas de tal manera que se fracturen antes de que alcancen los grandes esfuerzos necesarios para su deformación y soldadura en frío, esto se puede lograr mediante molienda criogénica, la más usada de las dos técnicas es la primera.

Debido a que la energía para la molienda es función de la deformación plástica de los polvos, y después de cada colisión la nueva superficie generada en la partícula de polvo por los impactos cada vez se hace más pequeña para luego convertirse en una superficie esforzada, estas se refinan cada vez más, por lo tanto se hace necesario el uso de agentes de control y la efectividad de estos depende de la reactividad que tengan con los materiales molidos.

Aunque la mayoría de los agentes de control son incorporados para actuar hasta la etapa intermedia del proceso. La soldadura en frío continúa siendo inhabilitada más allá de esta fase. Los PCA generalmente empleados se encuentran en forma de polvo, siendo absorbidos por las superficies de las partículas, con lo que se disminuye la tensión superficial y se evita la formación de aglomerados, permitiendo el avance del proceso.

Un aspecto importante, asociado a la adición del PCA, lo constituye la contaminación derivada de su composición durante el proceso, en particular en materiales de alta pureza. Dado que la mayoría de los PCA son compuestos orgánicos, cuya composición es, por tanto, carbono, oxígeno e hidrógeno, la contaminación en estos elementos resulta inevitable. No obstante, no en todos los casos esta contaminación actúa en detrimento de las propiedades de los materiales. Existen materiales, como el aluminio, sus aleaciones y materiales compuestos, donde la incorporación del PCA da como resultado la dispersión de finas partículas de Al_4C_3 . Estas partículas, junto con las de Al_2O_3 procedentes de la superficie de polvo, provocan un endurecimiento por dispersión y, consecuentemente, un aumento de la dureza del polvo que repercute en las propiedades del material consolidado. Este endurecimiento es mayor al tratarse de una dispersión producida, en estas

aleaciones, por aleación mecánica y por ello mucho más fina y homogénea que la alcanzada por otros métodos.

Una amplia gama de PCA`s se han utilizado en la práctica en un nivel alrededor de 1 al 5% del peso de la carga total del polvo. El más importantes del PCA`s incluyen el ácido esteárico, el hexano, el metanol y el etanol. Además, otros PCA`s exóticos tales como sodio-1,2-bis- (carbonyl dodecyl) etano-1-sulfonate, sulfasuccinate del carbonyl bis-dodecyloxy de litio 1.2, acetato dimethyl de amoniaco de diodecyl (DDAA), bromuro de amoniaco del didocyldimethyl (DDAB), y otros tales como glicol de polietileno, dodecane, acetato etílico, ácido oxálico, ácido bórico, bórax, alúmina, y nitrato de aluminio también se han utilizado. La mayoría de estos compuestos se descompone durante la molienda, interactuando con los compuestos del polvo, y éstos son incorporados bajo la forma de inclusiones y/o dispersiones en las partículas del polvo durante la molienda. Éstos no son necesariamente dañinos al proceso de aleación puesto que pueden contribuir a la consolidación de la dispersión del material dando por resultado mayor tenacidad y una dureza más alta¹³.

Un listado parcial de PCA`s usados en diferentes investigaciones y sus cantidades se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Cantidad de PCA usado en diferentes investigaciones.

PCA	Fórmula Química	Cantidad
Benzene	C ₆ H ₆	
C _{WAX}	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅	1.5 wt%
Didodecyl dimethyl ammonium acetate (DDAA)	C ₂₈ H ₅₉ NO ₂	
Dihexadecyl dimethyl ammonium acetate (DHDA)	C ₃₆ H ₇₅ NO ₂	
Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	4 wt%
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	
Graphite	C	0.5 wt%
Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	0.5 wt%
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	
Lithium-1,2-bis-dodecyloxy carbonyl sulfasuccinate	CH ₃ OH	
Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	1 wt%
Paraffin		
Polyethylene glycol	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	
Silicon grease		
Sodium chloride	NaCl	2 wt%
Stearic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	1 wt%
Tetrahydrofuran		
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	5 ml

Fuente: SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. Vol. 1, No. 1 (2001); p. 6-7.

¹³ SURYANARAYANA, Op. cit., p. 6-7

4.3.3 Relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$. Según Navas, La relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$, indicada siempre en masa, es uno de los parámetros más importantes en la aleación mecánica. Su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas.

De esta forma, a medida que se incrementa el número de colisiones se favorecen los fenómenos de soldadura en frío y fractura de las partículas de polvo atrapadas entre las bolas, fenómenos inherentes al proceso, al mismo tiempo que aumenta localmente la temperatura de molienda, lo que provoca finalmente una aceleración en el proceso de difusión. La selección adecuada de la relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$, oscila generalmente entre 10:1 y 20:1 para un molino de alta energía; pero también depende además, de otros parámetros y condiciones del proceso, como la velocidad, pero es principalmente el tipo de molino y su capacidad específica de suministrar energía al sistema lo que condiciona su elección¹⁴.

Man On Lai dice que: Las relaciones menores de 5:1 a menudo se emplean en molinos vibratorios, en algunos casos extremos suele usarse relaciones de 100:1 hasta 500:1. Normalmente, un molino horizontal de bolas tiende a usar una relación de masa alta, mientras que una relación alrededor de 20:1, se aplica muy a menudo en los molinos de bolas planetarios¹⁵.

Para determinar, la masa de bolas o la masa de polvos a utilizar, se parte de la siguiente ecuación: $M_{\text{bolas}} / M_{\text{polvos}} = 10/1$; cabe mencionar, que para calcular una de las masas, se debe tener el valor de la otra, como se muestra en el siguiente ejemplo: se decide una relación de 10:1 y se determinó que el peso total de los polvos es de 1 kg;

$M_{\text{bolas}} / M_{\text{polvos}} = 10/1$	1
$M_{\text{bolas}} = 10 \times M_{\text{polvos}}$	2
$M_{\text{bolas}} = 10 \text{ Kg.}$	3

4.3.4 Intensidad de molienda. La intensidad de molienda constituye un parámetro crítico en la medida de la energía de molienda, la cual es directamente proporcional a las características del polvo y a las propiedades del mismo generadas durante el proceso. Los productos finales se pueden modificar por medio de la intensidad de la molienda. Es evidente que, cuando dicha intensidad se ve incrementada, bien por la cantidad de bolas, bien por la densidad del material de las mismas o por el incremento de la velocidad de colisión, la energía

¹⁴ NAVAS, Op. cit., p. 279-286.

¹⁵ MAN ON LAI, Op. cit. p. 1-5

transferida a las partículas es mayor por cada colisión y, por tanto, mayor es la energía a disipar en forma de calor y deformación.

•**Velocidad de molienda:** Es fácil analizar que entre más rápido rota el molino más alto sería la entrada de energía en el polvo. Pero, dependiendo del diseño del molino hay ciertas limitaciones para la velocidad máxima que podría ser empleada. Por ejemplo, un molino de bola convencional que aumenta la velocidad de la rotación aumentará la velocidad con la cual las bolas se mueven. Sobre una velocidad crítica, las bolas serán fijadas a las paredes internas del frasco y no caen abajo para ejercer ninguna fuerza del impacto. Por lo tanto, la velocidad máxima debe ser justa debajo de este valor crítico de modo que las bolas caigan para producir la energía máxima de la colisión. Otra limitación a la velocidad máxima son las altas velocidades (o a la intensidad de molienda), la temperatura del frasco puede alcanzar un valor alto. Esto puede ser ventajoso en algunos casos donde la difusión se requiere para promover homogenización y/o aleación en los polvos. Pero, en algunos casos, este aumento en temperatura puede ser una desventaja porque la temperatura creciente acelera el proceso y los resultados de la transformación en la descomposición de las soluciones sólidas sobresaturadas u otras fases metaestables que se forman durante la molienda. Además, las temperaturas altas generadas pueden también contaminar los polvos.

•**Tiempo de molienda:** El tiempo de molienda es el parámetro más importante. Normalmente el tiempo escogido debe ser tal, que logre un estado firme entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. El tiempo de molienda requerido varía dependiendo del tipo de molino que se usa, la velocidad de molienda, la proporción de bolas/polvo, y la temperatura de molienda.

El tiempo de molienda tiene que ser fijado para cada combinación de los parámetros anteriores y para cada tipo de polvo particular. Pero, debe comprenderse que el nivel de contaminación aumenta y algunas formaciones de fases indeseables, si el polvo se muele durante tiempos prolongados. Por consiguiente, es deseable que el polvo sea molido el tiempo estrictamente necesario. Navas afirma que:

•**Temperatura de molienda:** La temperatura de molienda es otro parámetro importante para decidir la constitución del polvo a moler. Desde que los procesos de difusión están envueltos en la formación de fases de la aleación, independiente de si la última fase del producto es una solución sólida, intermetálica, nanocristalina, o una fase amorfa, se espera que la temperatura de molienda tendrá un efecto significativo en cualquier proceso de aleación.

Ha habido sólo unas investigaciones donde la temperatura de molienda ha sido intencionalmente variada. Esto se hizo por goteo de nitrógeno líquido en el recipiente de la molienda para bajar la temperatura o calentando el recipiente de la molienda eléctricamente para aumentar la temperatura de molienda.

Según Navas, estas investigaciones fueron emprendidas para estudiar el efecto de la temperatura de molienda para variar los niveles de solubilidad, o para determinar si una fase amorfa o una formación de estructura nanocristalina, se afecta a diferentes temperaturas. Durante la formación de fases nanocristalinas, se informó que la tensión en el material era más bajo y el tamaño de grano más grande para materiales molidos a altas temperaturas¹⁶.

4.3.5 Equipo de molienda. Se considera equipo de molienda al sistema formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores. Son numerosos los tipos de molinos disponibles actualmente para la realización del proceso: molinos horizontales convencionales, molinos controlados por fuerzas magnéticas, molinos de impacto o excéntricos, destacando entre todos los molinos planetarios y los molinos de alta energía o atritor.

Las diferencias de funcionamiento entre todos ellos, así como las velocidades disponibles están directamente relacionadas con su eficacia relativa así como la energía de molienda suministrada por cada uno de ellos.

No obstante, el diseño y el empleo de los molinos de alta energía (*atritors*) es lo que ha permitido el avance real del proceso de aleación mecánica. Navas dice que: estos molinos se caracterizan por contener unas hélices en su interior que son las que proporcionan el movimiento y la velocidad a las bolas, confiriendo al proceso una elevada energía de molienda. Además, frente a otros, estos equipos permiten el empleo de atmósferas controladas que preservan el polvo de contaminaciones durante el proceso¹⁷.

4.3.6 Atmósfera controlada. La atmósfera en la cual se lleva a cabo la molienda ejerce una gran influencia sobre la contaminación del polvo. Para prevenir la oxidación y la contaminación durante la aleación mecánica, el proceso generalmente se lleva a cabo en un molino que, previamente, ha sido desgasificado, y que está bajo presión y/o flujo de gas inerte.

En la mayoría de los casos, la atmósfera empleada es argón, aunque algunos investigadores autores emplean otros gases como helio y nitrógeno. Estos, sin embargo, no suelen ser comunes, en particular el nitrógeno dada su reactividad y su tendencia a formar compuestos con el material de partida.

¹⁶ NAVAS, Op. cit., p. 279-286.

¹⁷ Ibid., p. 279-286

Además, como se ha indicado anteriormente, no todos los equipos permiten llevar a cabo moliendas con flujo de atmósferas controladas. Man On Lai afirma que: cada material requiere unas condiciones de proceso específicas ya que, en numerosas ocasiones, niveles de contaminación que son críticos a la hora de obtener un material no lo son en otros¹⁸.

4.3.7 Relación de llenado: porcentaje de llenado del frasco. Man On Lai afirma que: la aleación entre las partículas de polvo ocurre debido a las fuerzas de impacto ejercidas entre ellas, allí es necesario que haya suficiente espacio para que las bolas y las partículas de polvo se muevan libremente alrededor del recipiente de molienda; por lo tanto el porcentaje de llenado del recipiente con el polvo y las bolas es importante. Si la cantidad de las esferas y los polvos es muy pequeña, entonces la rata de producción es muy pequeña.

De otro lado, si la cantidad es grande, entonces allí no hay bastante espacio para que las bolas remuevan alrededor, la alta energía de impacto. Así, se debe cuidar de no sobrellenar el frasco; generalmente alrededor del 50% del frasco se deja vacío¹⁹.

¹⁸ MAN ON LAI, Op. cit., p. 1-5

¹⁹ Ibid., p. 1-5

5. EVOLUCIÓN Y ETAPAS PRINCIPALES DE LA MOLIENDA

Son numerosos los fenómenos que intervienen en el proceso de aleación mecánica, siendo igualmente complejo aislar las etapas a través de las cuales evoluciona el polvo hasta la consecución del elevado nivel de propiedades que los caracteriza.

Describir dicha evolución, en función del tiempo y condiciones del proceso, depende directamente de las características iniciales del polvo que condicionan de forma determinante su evolución. Navas afirma que: esta evolución viene determinada, en los materiales dúctiles, a través de las siguientes etapas:

- **Inicial:** Se produce en los primeros instantes de molienda y se caracteriza por la deformación del polvo que, atrapado entre las bolas, comienza a adquirir una morfología aplastada o en forma de láminas. Las partículas de polvo dúctiles son fácilmente deformadas ante la fuerza de compresión de las bolas que chocan entre sí, mientras que las partículas mas duras ofrecen más resistencia a la deformación, fracturándose en algunos casos.

- **Predominio de soldadura (welding predominance):** esta etapa se caracteriza por la formación de partículas con estructura sándwich o multicapa donde las láminas van soldándose paralelas entre sí por acción de los cuerpos moledores, incrementando de esta forma el espesor de las partículas. A pesar de ello, la morfología de las partículas es bastante aplastada, por lo que su volumen equivalente es muy superior al que realmente poseen.

- **Formación de partículas equiaxiales (equiaxed particle formation):** el proceso evoluciona a través de la formación de partículas equiaxiales, probablemente debido a la pérdida de ductilidad del material, que endureciéndose a lo largo de las diferentes etapas presenta una mayor tendencia a la conminución.

- **Soldadura con orientación marcadamente desordenada (random welding orientation):** En esta etapa se produce un fuerte incremento en la fracción de partículas que, soldándose sin ningún tipo de preferencia en la orientación, adquieren una morfología ya definitivamente equiaxial. Esta evolución va asociada con un progresivo incremento de propiedades del polvo, manifestadas principalmente a través de la dureza.

- **Final o afino de estructura, régimen permanente (steady state):** El proceso avanza finalmente a través del crecimiento en la homogeneidad

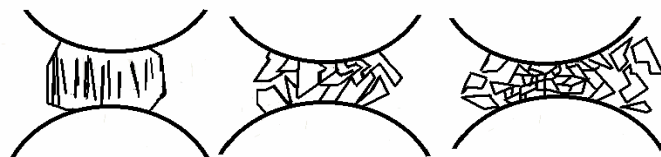
interna del polvo y el afino de su microestructura. No aparecen ya estructuras en forma de capas, ya que estas llegan a ser tan finas alrededor de 0.5 μm , que dejan de ser visibles, alcanzándose de esta forma en cada partícula de polvo la composición deseada. Se constituye un polvo prealeado equivalente a la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. El establecimiento del régimen permanente pasa también por un equilibrio en los procesos de fractura y soldadura, evolucionando finalmente a través del afino microestructural y crecimiento en la microdureza del polvo que, evidentemente, se manifiesta en una disminución de su ductilidad y, por consecuencia, en una progresiva disminución del tamaño.

La evolución de la estructura en los materiales constituidos por mezclas dúctil-frágil, como son los materiales compuestos de matriz metálica, es algo diferente a la anterior descrita. En estos, el metal o la aleación que compone la matriz va constituyéndose a partir de los polvos elementales, al mismo tiempo que actúa como soporte del refuerzo, que mucho más duro, va fracturándose y distribuyéndose homogéneamente en la matriz hasta quedar completamente embebido de ella²⁰.

5.1 MOLIENDA DE MATERIALES FRÁGILES Y DÚCTILES

Según Alba de Sánchez, Cañizales y Sánchez Sthepa, los materiales frágiles, contienen una cantidad de micro grietas dispersas, que generan una concentración de esfuerzos de tal magnitud que iguala la resistencia cohesiva del material, en sitios localizados a un esfuerzo nominal muy inferior al esfuerzo teórico. Una grieta se propagará cuando la disminución en energía elástica sea por lo menos igual a la energía requerida para crear una nueva superficie de una grieta²¹

Figura 2. Representación esquemática de la molienda de una partícula de material frágil.



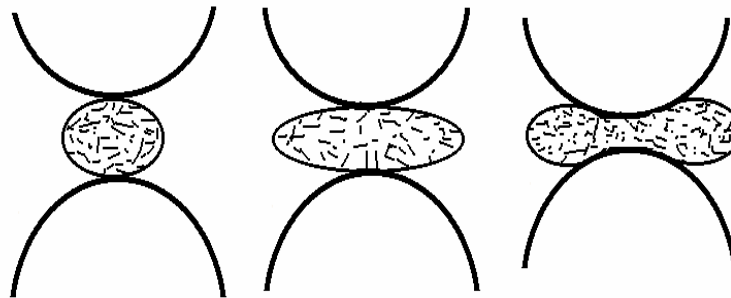
Fuente: SHULTZ, L. Material Science and Engineering. Vol. 97. New York: McGraw-Hill, 1988. p. 15.

²⁰ NAVAS, Op. cit., p. 279-286.

²¹ ALBA DE SANCHEZ, Nelly; CAÑIZALES, Juan Pablo y SÁNCHEZ STHEPA, Héctor. Mecanosíntesis de carburo de titanio. Santiago de Cali, 2004. p. 10-11. Proyecto de investigación profesoral. Universidad Autónoma de Occidente, Universidad del Valle. Facultad de ingenierías.

En la figura 2 se muestra esquemáticamente la acción del impacto de dos bolas sobre una partícula de un material frágil. Con este mecanismo los materiales frágiles tienden a disminuir su tamaño hasta valores ultra finos, con poca tendencia a la soldadura en frío. Los materiales dúctiles tienden a deformarse plásticamente, formando una estructura laminar, como se muestra en la figura 3.

Figura 3. Representación esquemática de la molienda de una partícula de material dúctil.



Fuente: SHULTZ, L. Material Science and Engineering. Vol. 97. New York: McGraw-Hill, 1988. p. 15.

Alba de Sánchez, Cañizales y Sánchez Sthepa dicen que: las partículas las partículas metálicas se sueldan en frío, disminuyendo el área superficial y haciendo que cambie la forma de las partículas, a su vez, las láminas formadas, por la deformación plástica se endurecen y se fracturan, hasta alcanzar un tamaño promedio. La mayor parte de la energía mecánica del proceso de deformación se convierte en calor, solo una pequeña fracción se almacena en el metal, aumentando su energía interna.

Cuando se mezclan materiales dúctiles con materiales frágiles, los materiales duros se fragmentan durante la molienda y estos fragmentos son rodeados por los materiales dúctiles, a medida que la molienda prosigue, y se presenta el mecanismo de la soldadura y la fractura de los polvos dúctiles, las partículas frágiles se aproximan, hasta que finalmente se alcanzan, si no hay solubilidad²².

²² Ibid., p. 10-11.

6. EQUIPO UTILIZADO PARA FASE EXPERIMENTAL

El Grupo Ciencia e Ingeniería de Materiales diseñó y construyó el molino de bolas tipo atritor que permitió realizar la parte experimental del proyecto. En la figura 4 se presenta una fotografía del equipo que se encuentra en el laboratorio del grupo GCIM.

Figura 4. Molino de bolas atritor, Laboratorio GCIM, Universidad Autónoma de Occidente.



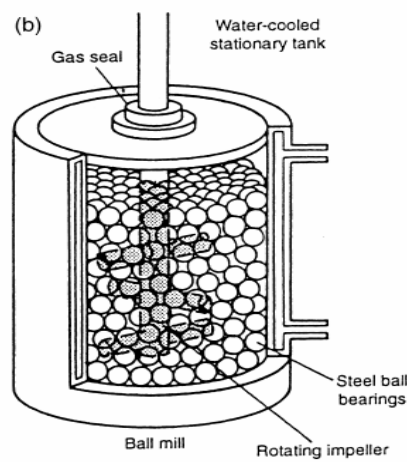
6.1 MOLINO ATRITOR

La función principal del molino atritor es la atricción o trituración de los polvos contenidos en él y fue el primer método para la síntesis de la aleación mecánica. En 1970 se comenzó a usar para la generación de nuevos materiales y desde entonces ha sido una herramienta frecuentemente usada para el desarrollo de procesos de aleación fuera del equilibrio, que dan como resultado materiales en estado sólido con solubilidad total, aleaciones intermetálicas, cerámicas, amorfas y compuestos. Actualmente el molino de bolas atritor se usa para obtener productos en cantidades a escala de laboratorio e industrial.

Como se observa en la figura 5, el molino de bolas atritor consta de un eje central con paletas conocido como agitador, que se introduce en un tazón donde están los elementos moledores y polvos elementales; por medio del

motoreductor (Figura 6) se entrega la energía rotacional al eje agitador y a su vez es transferida a la bolas y convertida en energía de impacto, fricción y calor, de esta manera las partículas de material son deformadas, soldadas y fracturadas. Rentería afirma que: el proceso se realiza sin la necesidad de una fuente externa de calor por lo que es designado como un proceso de aleación en frío²³.

Figura 5. Tazón en corte



Fuente: MAN ON LAI, Lila. Mechanical Alloying. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998. p. 19.

Figura 6. Motor y reductor



²³ RENTERÍA, Op. cit., CD-ROM.

El molino se compone de un sistema hidráulico que se acciona a partir de la puesta en marcha de una bomba centrífuga (Figura 7) que succiona agua de un tanque de almacenamiento, el agua bombeada pasa a través de la red hidráulica hasta llegar a la cámara de refrigeración a la que accede por medio de un tubo.

Figura 7. Motobomba



La cámara de refrigeración es la que se observa en el exterior del molino y dentro de ella se encuentra el tazón (Figura 8), donde se alojan las bolas de acero; el tazón se refrigera mediante agua; que entra en contacto con la superficie exterior de las paredes del tazón refrigerándolo para luego salir presurizada por un tubo de $\frac{1}{2}$ " localizado en el costado de la cámara.

El control de temperatura se hace con una termocupla (tipo J); que se encuentra ubicada en la superficie exterior de la tapa del tazón y llega hasta una temperatura máxima de operación de 300 °C.

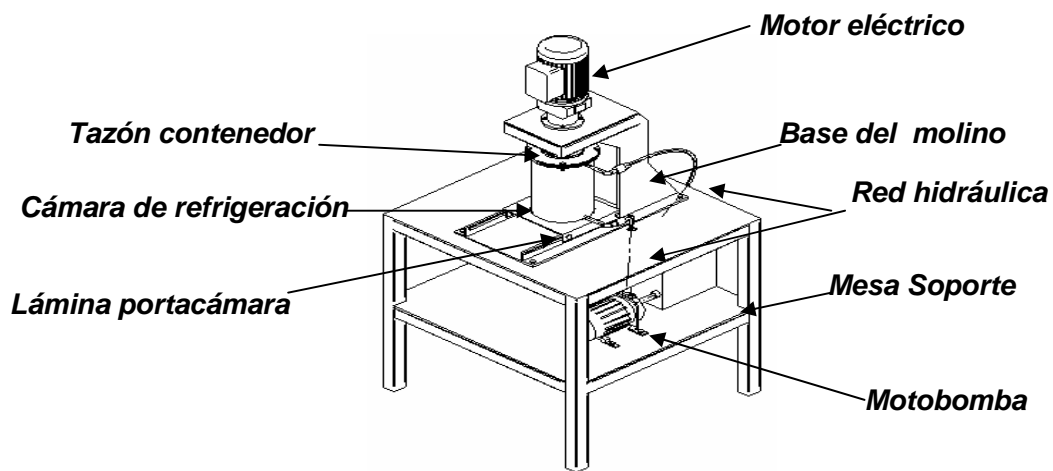
Figura 8. Tazón molino



El control de temperatura se hace de la siguiente manera:

El funcionamiento del equipo inicia con la puesta en marcha del motor, conforme pasa el tiempo la temperatura en el interior del tazón contenedor aumentará, después de que las condiciones de operación superen la temperatura de proceso deseada en el interior del tazón, la bomba centrífuga debe comenzar a operar para mantener esta temperatura, el control del proceso debe hacerse con el display de temperatura incorporado en el tablero eléctrico, también cuando se requiera el proceso se deberá poder realizar sin la puesta en marcha de la bomba centrífuga.

Figura 9. Esquema y partes del molino atritor



6.2 MOLIENDA EN UN MOLINO ATRITOR

El eje central (con paletas agitadoras) del molino atritor rota a alta velocidad para agitar las esferas molidoras y generar alta energía de choque entre bolas molidoras y el polvo inicial para que la aleación mecánica se pueda realizar. Se han utilizado molinos atritor a escala para investigación y desarrollo. Normalmente, 1 Kg de mezcla de polvo puede ser molido en un molino atritor. La máxima capacidad de un Molino Atritor para aleación mecánica es cerca de $3.8 \times 10^{-1} \text{ m}^3$; con una rotación del eje central aproximadamente de 250 rpm. Porque las altas rotaciones del eje central y la capacidad está algo limitada. La relativa alta fricción entre el eje central, las esferas molidoras y las paredes del contenedor fácilmente puede causar contaminación en el polvo. La temperatura más alta durante el proceso de aleación es estimada entre 100 y 200 °c. Si el tazón contenedor es estacionario, fácilmente puede ser refrigerado por agua. Para reducir la contaminación, las herramientas utilizadas pueden recubrirse con el mismo material a ser molido.

7. MATERIALES UTILIZADOS

Para la obtención del carburo de titanio se utilizó material en polvo de dióxido de titanio (TiO_2) y grafito; se adicionó aluminio a la mezcla de polvos con el fin de eliminar la formación de CO_2 .

7.1 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2), se encuentra en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial²⁴.

Forma: Se presenta en forma de fino polvo de color blanco.

Figura 10. Dióxido de titanio



²⁴ Propiedades del dióxido de titanio [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado 04 septiembre 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/Dióxido_de_titanio.com

Propiedades. El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico.

Aplicaciones. Sus aplicaciones abarcan todas las industrias como:

- El dióxido de titanio se utiliza universalmente en la industria de las pinturas y recubrimientos y ha sustituido a cualquier otro pigmento blanco en el mercado.
- En el sector de la impresión, hoy en día se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 μm , por lo que se requieren pigmentos de dióxido de titanio muy finos.
- El dióxido de titanio se utiliza también para darle color a artículos de plástico como juguetes, dispositivos electrónicos, automóviles, muebles, empaque, etc.
- El pigmento de dióxido de titanio absorbe parte de la radiación UV protegiendo su contenido.
- El dióxido de titanio también tiene aplicaciones en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación.
- Para el papel se utilizan *fillers* como el caolín, tiza o talco. Los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan para el papel muy blanco que también debe ser opaco cuando es muy delgado. También se aplica como recubrimiento para hacer papel artístico.

Otras áreas de aplicación del dióxido de titanio incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo. Los pigmentos de dióxido de titanio también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética.

Las Propiedades más importantes son su no toxicidad, su compatibilidad con las mucosas y la piel, y su buena dispersabilidad en soluciones orgánicas.²⁵

²⁵ Ibid., Disponible en Internet: [wikipedia.org/wiki/Dióxido_de_titanio.com](https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_titanio)

Cuadro 1. Propiedades del TiO_2

Característica	Óxido de Titanio	Fórmula química	TiO_2
Apariencia	Sólido blanco	Peso molecular	79,9 uma
Punto de fusión	1830 °C	Punto de ebullición	2500 °C
Estructura cristalina	Rutilo	Solubilidad	Insoluble
Ingestión	Bajo riesgo	Inhalación	Irritante, peligroso a largo plazo
Piel	Bajo riesgo	Ojos	Bajo riesgo

Fuente: Wikimedia: Propiedades del dióxido de titanio [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado 04 septiembre 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/Dióxido_de_titanio.com

7.2 GRAFITO

El grafito es una de las formas elementales en las que se puede presentar el carbono. Otras formas bien conocidas son el diamante y los fulerenos. El grafito también se llama plumbagina o plomo negro. El grafito y el diamante son dos formas cristalinas; el grafito es la forma estable a presiones y temperaturas bajas. Se puede convertir en diamante aumentando la temperatura y la presión, y utilizando un catalizador para aumentar la velocidad.

El grafito se encuentra en la naturaleza y se puede extraer, pero también se produce artificialmente²⁶.

Figura 11. Grafito



Fuente: Wikimedia: Propiedades del grafito [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [consultado 05 septiembre 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/grafito.com

²⁶ Propiedades del grafito [en línea]. Madrid: Wikipedia, 2007. [consultado 05 septiembre 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/grafito.com

Figura 12. Grafito en polvo



Propiedades:

Es de color negro con brillo metálico, y se exfolia con facilidad. En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja y que aumenta con la temperatura, comportándose, como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y disminuye al aumentar la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico. Es polimorfo.

Aplicaciones:

- El grafito es un material refractario y se emplea en ladrillos, crisoles, etc.
- Al deslizarse en el grafito las capas fácilmente, resulta ser un buen lubricante sólido.
- Se emplea en la fabricación de diversas piezas en ingeniería, como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc.
- Este material es conductor de la electricidad y se emplea para la fabricación de electrodos. También tiene otras aplicaciones eléctricas.
- Se emplea en reactores nucleares, como *moderadores* y *reflectores*.
- El grafito mezclado con una pasta sirve para la fabricación de lápices.
- Es usado para crear discos de grafito parecidos a los de discos vinilo salvo por su mayor resistencia a movimientos bruscos de las agujas lectoras²⁷.

²⁷ Ibid., Disponible en Internet: es.wikipedia.org/wiki/grafito.com

Cuadro 2. Propiedades del grafito

Apariencia	Negro con brillo metálico	Estado de la materia	Sólido (No magnético)
Punto de fusión	3527 °C	Punto de ebullición	4827 °C
Masa atómica	12.011 uma	Estructura cristalina	Hexagonal o romboédrica

Fuente: Wikimedia: Propiedades del grafito [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Citado en 05 de septiembre de 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/grafito.com

7.3 ALUMINIO

El aluminio es un elemento químico, de símbolo Al y número atómico 13. Se trata de un metal no ferroso, abundante en la corteza terrestre, ya que constituye aproximadamente un 7.5% de su peso. En estado natural se encuentra en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas). Como metal se extrae del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación en aluminio mediante electrólisis sucesiva.

El aluminio es el metal que más se utiliza después del acero, debido a las buenas propiedades mecánicas que tiene. El aluminio fue aislado por primera vez en 1825 por el físico danés H. C. Oersted; quien se hizo famoso por su experimento en 1820, que mostró la relación entre electricidad y magnetismo. El principal inconveniente para su obtención reside en la elevada cantidad de energía eléctrica requerida, dificultando así su mayor utilización. Este problema se compensa por su bajo coste de reciclado, su dilatada vida útil y la estabilidad de su precio²⁸.

Características físicas:

- Es un metal ligero, cuya densidad o peso específico es de 2700 kg/m³ (2,7 veces la densidad del agua).
- Tiene un punto de fusión bajo 660 °C (933 K).
- El peso atómico del aluminio es de 26.9815 u.m.a.
- Es de color blanco brillante.
- Buen conductor del calor y de la electricidad.
- Resistente a la corrosión.
- Material abundante en la naturaleza
- Material fácil y barato de reciclar²⁹.

²⁸ Propiedades del aluminio [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado en 07 de septiembre de 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/aluminio.com

²⁹ Ibid., Disponible en Internet: es.wikipedia.org/wiki/aluminio.com

Características mecánicas:

- De fácil mecanizado.
- Muy maleable, permite la producción de láminas muy delgadas.
- Bastante dúctil, permite la fabricación de cables eléctricos.
- Material blando (Escala de Mohs: 2-3). Límite de resistencia en tracción: 160-200 N/mm² [160-200 MPa] en estado puro, en estado aleado el rango es de 1400-6000 N/mm². El duraluminio es una aleación particularmente resistente.
- Material que forma aleaciones con otros metales para mejorar las propiedades mecánicas.
- Permite la fabricación de piezas por fundición, forja y extrusión.
- Material soldable³⁰.

Aplicaciones y usos del aluminio:

Ya sea considerando la cantidad o el valor del metal empleado, el uso industrial del aluminio excede al del cualquier otro metal exceptuando el hierro y acero. Es un material importante en multitud de actividades económicas y ha sido considerado un recurso estratégico en situaciones de conflicto.

El aluminio se utiliza rara vez 100% puro, casi siempre se usa aleado con otros metales. El aluminio puro se emplea principalmente en la fabricación de espejos, tanto para uso doméstico como para telescopios reflectores.

Los principales usos industriales de las aleaciones metálicas de aluminio son:

- Transporte, como material estructural en aviones, automóviles, tanques, superestructuras de buques, etc.
- Estructuras portantes de aluminio en edificios.
- Embalaje; papel de aluminio, latas, tetrapacks, etc.
- Carpintería metálica, puertas, ventanas, cierres, armarios, etc.
- Bienes de uso doméstico; utensilios de cocina, herramientas, etc.
- Aunque su conductividad eléctrica es tan sólo el 60% de la del cobre, su mayor ligereza disminuye el peso de los conductores y permite una mayor

³⁰ Ibid., Disponible en Internet: es.wikipedia.org/wiki/aluminio.com

separación de las torres de alta tensión, disminuyendo los costos de la infraestructura.

- Recipientes criogénicos, hasta -200 °C, ya que no presenta temperatura de transición de dúctil a frágil, como el acero, así la tenacidad del material es mejor a bajas temperaturas.
- Calderería.
- Bicicletas.

Debido a su gran reactividad química, el aluminio se usa finamente pulverizado como combustible sólido de cohetes espaciales y para aumentar la potencia de los explosivos.

También se usa como ánodo de sacrificio y en procesos de aluminotermia (termita) para la obtención y soldadura de metales³¹.

Cuadro 3. Propiedades del aluminio

Masa atómica	26.981 uma	Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Estado de la materia	Sólido	Punto de fusión	660 °C
Punto de ebullición	2519 °C	Módulo de elasticidad	6.7 Kg/mm ²
Conductividad térmica	237 W/(m. K)	Calor específico	900 J/ (Kg.K)

Fuente: Wikipedia: Propiedades del aluminio [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Fundación, 2007. [Consultado en 07 de septiembre de 2007]. Disponible en internet: es.wikipedia.org/wiki/aluminio.com

³¹ Ibíd., Disponible en Internet: es.wikipedia.org/wiki/aluminio.com

8. CARBURO DE TITANIO

El carburo de titanio es un sólido cristalino, negro, brillante y posee alta dureza. Es uno de los materiales más frecuentes en la aplicación de revestimientos duros y delgados (aprox. $5\mu\text{m}$) el cual se usa sobre todo en herramientas de corte y formación para mejorar su resistencia al desgaste.

Figura 13. Herramientas de corte con recubrimiento de carburo de titanio.



Fuente: Wikipedia: Herramientas de corte [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado en 10 de septiembre de 2007]. Disponible por internet: es.wikipedia.org/wiki/herramientas_de_corte.com

Figura 14. Insertos y pastillas con recubrimiento de carburo de titanio.



Fuente: Wikipedia: Herramientas de corte [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado en 10 de septiembre de 2007]. Disponible por internet: es.wikipedia.org/wiki/herramientas_de_corte.com

Propiedades: Como el resto de cerámica del carburo, el carburo titanio (TiC) tiene un punto de fusión muy alto (3100 °C), es de dureza considerable. La exposición a una atmósfera produce CO₂. Su espesor de capa está entre 6 y 9 µm, su microdureza es de 3500 HV y la temperatura de recubrimiento es de aproximadamente 1000 °C. Los rellenos de carburo de titanio que cortan permiten un corte de alto rendimiento.

La resistencia excepcional de la dureza y de desgaste del material asegura alta velocidad del corte, eleva la vida de la herramienta, eliminación y/o reducción de tiempos de parada, además reduce también el uso de engrases y lubricantes. Se utiliza principalmente para las extremidades de herramienta de corte, dados, y para capas resistentes³².

8.1 SÍNTESIS DE CARBURO DE TITANIO

BARRERA y SANCHEZ STHEPA dicen que: La formación directa de carburo de titanio ha sido posible utilizando la técnica de aleación mecánica a partir de polvos elementales de Ti y C en un molino de bolas Planetario; para esto, hay un proceso disminuido de difusión del C en el Ti, y posteriormente una acumulación de tensiones y dislocaciones al interior de los granos de Ti que llevan al material a alcanzar la energía de activación para desatar una reacción exotérmica, característica de los cerámicos, que tiene como consecuencia la formación del TiC, en el proceso denominado “síntesis por autopropagación de alta temperatura” (SHS por sus siglas en inglés). Este también ha sido observado en la formación de otros compuestos de titanio obtenidos por aleación mecánica, como ciertos silicatos.

Los cerámicos son materiales refractarios y en su formación se requiere el aporte de altas dosis de energía para activar la difusión de un componente en otro. En la aleación mecánica, una parte de esa energía de activación se logra mediante la acumulación de tensiones por deformación plástica, requiriéndose entonces temperaturas mas bajas para la realización de la síntesis. El material logrado es un intermetálico sin precipitados, que puede ser empleado en forma de recubrimiento duro. Los cerámicos son generalmente compuestos de elementos de transición sobre bases de oxígeno, boro, carbono o nitrógeno, en sus estados con menor número de valencia. Los elementos de transición comunes en los cerámicos de mayor uso son el silicio, niobio, molibdeno, vanadio, cobre, cromo, titanio, zirconio, hafnio y tungsteno. Desde el punto de vista de las aplicaciones, los cerámicos de tipo carburo se caracterizan por una buena coherencia a la hora de aplicarlos como refuerzo a materiales de

³² Propiedades carburo de titanio [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [consultado en 10 de septiembre de 2007]. Disponible por internet: es.wikipedia.org/wiki/Carburo_de_titanio.com

matriz metálica, con lo cual se obtiene una baja dilatación térmica y buena integridad del compuesto.

Una característica común entre los cerámicos es que las reacciones de su formación son altamente exotérmicas, manifestándose en elevadas temperaturas de síntesis, incluso por encima de las de fusión para algunos de ellos. Por esta razón no todos los sistemas cerámicos pueden ser obtenidos por aleación mecánica, desde que este proceso es, por principio, de reacción en estado sólido. En el caso de recurrir a la aleación mecánica para la síntesis del TiC, lo primero que hay que notar es que el mecanismo de síntesis relevante ya no es el de difusión sólida – que aumenta como consecuencia de la aplicación brusca de energía-, caso dado en sistemas de componentes dúctil-dúctil o frágil-dúctil, sino el de combustión generalizada, aprovechando la exotermia de la reacción. Esta se manifiesta por un aumento súbito de la temperatura en la cámara de molienda. La energía de colisión de las bolas en la molienda lleva a este punto de aparición de la reacción exotérmica que, como se ha anotado, desencadena en la síntesis del cerámico. El predominio de este mecanismo de aleación provoca tiempos de molienda reducidos, como de 60 minutos para el TiB₂, a 240 minutos para el TiC.

El tamaño de grano en el TiC obtenido es, en general, controlado mediante el proceso de compactado que se aplique, de acuerdo a si el material se va a utilizar como recubrimiento duro o en algún uso estructural. En el primer caso es conveniente que el tamaño del grano sea pequeño, incluso a nano escala, a lo que se puede llegar por la sola molienda. Debe anotarse que el tamaño de las partículas no varía significativamente, pero sí hay una importante reducción del tamaño de grano al interior de éstas³³.

³³ BARRERA, Mauricio y SANCHEZ STHEPA, Héctor. Desarrollo de compuestos cerámicos del tipo TiC obtenidos por aleamiento mecánico. Santiago de Cali, 2005. p. 2-4. Proyecto de investigación profesoral. Universidad Autónoma de Occidente, Universidad del Valle. Facultad de ingenierías.

9. CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

Los polvos obtenidos después de la aleación mecánica requieren ser caracterizados. La técnica utilizada en este proyecto para caracterizar el carburo de titanio fue la difracción de rayos x. Con ésta técnica podemos verificar, si en el polvo obtenido hay presencia de carburo de titanio y conocer la estructura cristalina en que presenta. A continuación se describe cómo funciona ésta técnica.

9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Shackelford dice que: Existen muchas formas de utilizar la difracción de rayos x, para identificar la estructura cristalina de los materiales técnicos. Puede emplearse para determinar la estructura de un nuevo material, pero además la estructura conocida de un material común puede emplearse como fuente de identificación química.

La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, cuyo espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación. Por ejemplo, una serie de estrías paralelas, espaciadas aproximadamente $1\mu\text{m}$, provocan la difracción de la luz visible, radiación electromagnética con una longitud de onda de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Esta *red de difracción* hace que la luz se disperse con una fuerte intensidad en unas pocas direcciones específicas. La dirección exacta de la dispersión que se observa es una función del espaciado exacto entre las estrías de la red de difracción, relacionado con la longitud de onda de la luz incidente. Los átomos e iones tienen un tamaño del orden de $0,1\mu\text{m}$, de forma que puede pensarse en las estructuras cristalinas como redes de difracción en una escala subnanométrica. La zona del espectro electromagnético con una longitud de onda en ese intervalo es la radiación x (en comparación con los 1000 nm correspondientes a la longitud de onda de la luz visible). Como consecuencia, la radiación x es capaz de caracterizar la estructura cristalina.

Para los rayos x, los átomos constituyen centros de dispersión. El mecanismo de dispersión específico es la interacción de un fotón de la radiación electromagnética con un orbital electrónico en el átomo. El cristal actúa como una red de difracción tridimensional. El apilamiento repetitivo de los planos cristalinos realiza la misma función que las estrías paralelas. Para que tenga lugar la difracción, los haces de rayos x dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. De otra forma, tiene lugar una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente ninguna intensidad

dispersada. Cuando se da la geometría precisa para que se produzca una interferencia constructiva, las ondas dispersadas están en fase, la diferencia de camino recorrido por los haces de rayos x adyacentes deben ser un número entero (n) de longitudes de onda (λ). La relación que demuestra esta condición es la **Ecuación de Bragg**.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 8$$

Donde d , es el espaciado entre planos atómicos adyacentes, y θ es el ángulo de dispersión. El ángulo θ se conoce generalmente como ángulo de Bragg, y el ángulo 2θ como ángulo de difracción, ya que este es el ángulo medido experimentalmente.

La magnitud del espaciado interplanar, d en la ecuación, es una función directa de los índices de Miller del plano. En el caso del sistema cúbico la relación es bastante simple.

El espaciado entre planos adyacentes es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 9$$

Donde a , es el parámetro de la red, longitud del lado de la celda unidad. En el caso de que la celda unidad presente formas más complejas, la relación es más complicada. Para el sistema hexagonal:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)}} \quad 10$$

Donde a y c , son los parámetros de la red.

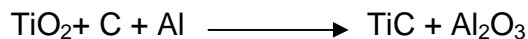
La ley de Bragg es una condición necesaria pero no suficiente para que se produzca difracción. Defina la condición de difracción para celdas unidad primitiva, esto es, aquellas redes de Bravais con puntos reticulares sólo en los vértices de la celda unidad, como la cúbica simple y la tetragonal simple.

La estructura cristalina con celdas unidad no primitivas tienen átomos en puntos reticulares adicionales situados a lo largo de las aristas, en las caras o en el interior de la celda unidad. Los centros de dispersión adicionales pueden provocar difracción fuera de fase para ciertos ángulos de Bragg. El resultado es que parte de la difracción que predice la ecuación no tiene lugar³⁴

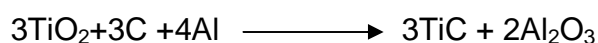
³⁴ SHACKELFORD, James. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. 4 ed. Madrid: Prentice Hall, 1998. p. 94

10. DETALLES EXPERIMENTALES

Para la obtención de carburo de titanio se parte de la siguiente hipótesis:



Balanceo de la ecuación estequiométrica:



Masa molar de los elementos involucrados en la reacción:

Elemento	Masa (g/mol)
Ti	47.9
O ₂	16.0
C	12.0
Al	27.0

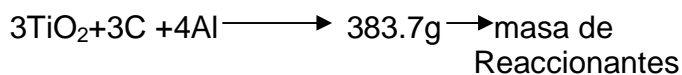
$$3\text{Ti} = 3\text{mol} (47.9 \text{ g/mol}) = 143.7\text{g}$$

$$3\text{O}_2 = 3\text{mol} (16 \text{ g/mol} \times 2) = 96.0\text{g}$$

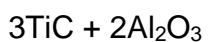
$$3\text{C} = 3\text{mol} (12 \text{ g/mol}) = 36\text{g}$$

$$4\text{Al} = 4\text{mol} (27 \text{ g/mol}) = 108\text{g}$$

$$\underline{383.7\text{g}}$$



La suma de los productos es:



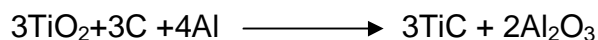
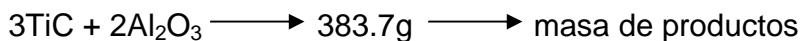
$$3\text{Ti} = 3\text{mol} (47.9 \text{ g/mol}) = 143.7\text{g}$$

$$3\text{C} = 3\text{mol} (12 \text{ g/mol}) = 36\text{g}$$

$$2\text{Al}_2 = 2\text{mol} (27.0 \text{ g/mol} \times 2) = 108\text{g}$$

$$2\text{O}_3 = 2\text{mol} (16.0 \text{ g/mol} \times 3) = 96\text{g}$$

$$\underline{383.7\text{g}}$$



$$383.7$$

$$=$$

$$383.7$$

$$47$$

Porcentaje de participación para cada polvo inicial: % Reactivo = $(W / W_t) \times 100$

$$\% \text{TiO}_2 = (239.7\text{g} / 383.7\text{g}) \times 100 = 62.4\%$$

$$\% \text{C} = (36.0\text{g} / 383.7\text{g}) \times 100 = 9.4\%$$

$$\% \text{Al} = (108.0\text{g} / 383.7\text{g}) \times 100 = 28.13\%$$

W = Peso del polvo reactivo

Wt = Peso total de reactivos

En el proceso experimental para obtener carburo de titanio se realizaron tres moliendas; dos moliendas húmedas y una molienda en seco y en vacío, en el Cuadro 4 se presentan el detalle del proceso experimental.

Cuadro 4. Detalles del proceso experimental de molienda de polvos.

Proceso	No de Moliendas	Polvo Inicial (g)	Relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$	Presión (Torr)	Velocidad (rpm)	Tiempo de molienda (h)
Molienda húmeda	Molienda 1	500	20:1	6.7×10^2	250	5
	Molienda 2	250	40:1	6.7×10^2	300	7
Molienda en seco y a presión	Molienda 3	250	40:1	8.0×10^{-3}	500	12

10.1 MOLIENDA (1) HÚMEDA

Se denomina molienda húmeda porque se adicionó un líquido como agente dispersante, llamado agente controlador del proceso (PCA). La cantidad total de polvos utilizados en la molienda fue de 500g; los porcentajes y las cantidades de los polvos iniciales se especifican en la tabla 2 y en la figura 15 se presenta una fotografía de los recipientes que contienen los polvos utilizados.

Figura 15. Fotografía de muestra de polvos de aluminio, grafito y TiO_2



Tabla 2. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de la molienda húmeda 1.

Material	Porcentaje (%)	Masa de polvos (g)
Dióxido de Titanio	62.47	312.35
Grafito	28.13	140.5
Aluminio	9.4	47
Total polvo inicial	100	500

- **Agente controlador del proceso**

La cantidad de etanol adicionada, fue del 4% del peso total de los polvos, este porcentaje se seleccionó de acuerdo a la tabla 1 que especifica las cantidades de PCA adecuadas:

Etanol: 4% del peso total de los polvos. —————> 20g.

- **Relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$**

Navas dice que: “La relación de masa $M_{\text{bolas}}/M_{\text{polvos}}$ determina la masa de bolas que impactan con respecto a la masa del material en polvo. A escala de laboratorio las relaciones adecuadas se encuentran entre 10/1 a 20/1”³⁵. Para la molienda (1) húmeda se seleccionó la relación 20/1, para tener con esta relación una alta cantidad de energía de impacto:

³⁵ NAVAS, Op. cit., p. 279-286

Para determinar la masa de las bolas (M_b) se utilizó la ecuación (4)

$$M_{\text{bolas}} / M_{\text{polvos}} = 20/1 \longrightarrow M_{\text{bolas}} = (20 \times 0.5 \text{ Kg.}) / 1 \longrightarrow 10\text{Kg.} \quad (4)$$

- **Intensidad de molienda**

Las condiciones utilizadas en el proceso de molienda fueron:

Velocidad del eje agitador: 250 rpm

Tiempo de molienda: 5 horas

Presión en el tazón: atmosférica

- **Equipo utilizado para la molienda**

En la figura se presenta una fotografía del molino donde se realizó el proceso de aleación mecánica.

Figura 16. Fotografía del Molino de bolas Atritor del grupo GCIM, Universidad Autónoma de Occidente.



En la fotografía 17 se aprecian las esferas molidoras, las cuales entregan energía en forma de impacto, para fragmentar y soldar repetidas veces la mezcla de polvo y llevar a cabo la aleación mecánica.

Figura 17. Fotografía de las esferas molidoras



10.2 MOLIENDA (2) HÚMEDA

En esta segunda molienda se utilizó un total 250g de polvo; se seleccionaron los parámetros más críticos de trabajo del equipo; para contar con la máxima energía disponible y asegurar la formación de carburo de titanio. Los polvos iniciales, sus porcentajes y cantidades se especifican en la tabla 3.

Tabla 3. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de la molienda húmeda 2.

Material	Porcentajes (%)	Masa de polvos (g)
Dióxido de Titanio	62.47	156.175
Grafito	28.13	70.325
Aluminio	9.4	23.5

- **Agente controlador del proceso**

La cantidad de etanol que se adicionó como agente dispersante (PCA), se determinó de la siguiente manera:

Etanol: 4% del peso total de los polvos. \longrightarrow 10g. 5

- **Relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{povos}}$**

Para esta molienda se utilizó la relación de masa 40/1, que es la relación más alta utilizable en el equipo, para asegurar con este alto valor la formación de carburo de titanio. El cálculo se realizó con la ecuación (6)

$$M_{\text{bolas}} / M_{\text{povos}} = 40/1 \longrightarrow M_{\text{bolas}} = (40 \times 0.25 \text{ Kg.}) / 1 \longrightarrow 10\text{Kg.} \quad (6)$$

- **Intensidad de molienda**

Velocidad del eje agitador: 300 rpm

Tiempo de molienda: 7 horas

Presión en el tazón: Atmosférica

10.3 MOLIENDA (3) EN SECO Y EN VACÍO

Para esta molienda se tomó como base los resultados obtenidos en un proceso de aleación mecánica realizado anteriormente por el grupo GCIM por parte de la estudiante S. González; donde se obtuvo carburo de titanio a partir de dióxido de titanio, grafito y aluminio como polvos iniciales y que fueron los mismos utilizados en este trabajo, este trabajo se realizó en un molino de bolas tipo Vibro Planetario.³⁶

- **Polvos iniciales**

La cantidad de polvo utilizado en la molienda fue de 250g, en la tabla 4 se detallan las cantidades y los porcentajes.

³⁶ GONZALES, Sofía. Obtención de carburos de titanio a partir de dióxido de titanio y grafito. En: Semilleros de Investigación. (Abr. –May. 2005); p. 2-3.

Tabla 4. Cantidades y porcentajes de polvos iniciales de molienda (3) en seco y en vacío.

Material	Porcentaje (%)	Cantidad (g)
Dióxido de Titanio	62.47	156.175
Grafito	28.13	70.325
Aluminio	9.4	23.5

- **Agente controlador del proceso**

Se adicionó aluminio en polvo con el fin de eliminar la formación de CO₂, para evitar el incremento de la presión.

- **Relación $M_{\text{bolas}}/M_{\text{povos}}$**

Para esta molienda se utilizó la relación de masa 40/1, que es la relación más alta utilizable en el equipo, para asegurar con este alto valor la formación de carburo de titanio. El cálculo se realizó con la ecuación (7).

$$M_{\text{bolas}} / M_{\text{povos}} = 40/1 \longrightarrow M_{\text{bolas}} = (40 \times 0.25 \text{ Kg.}) / 1 \longrightarrow 10\text{Kg.} \quad (7)$$

- **Intensidad de molienda**

Las variables utilizadas en esta molienda fueron:

Velocidad del eje agitador: 500 rpm

Tiempo de molienda: 12 horas

Presión en el tazón: Vacío

- **Paradas de la molienda**

Durante el proceso se realizaron diversas paradas del molino a diferentes tiempos, con el objetivo de chequear la presión, para evitar contaminación del material.

Tabla 5. Especificación de las paradas de molienda en seco y a presión.

Paradas	Tiempo de molienda (h)	Presión inicial (Torr)	Presión final (Torr)
1	1.5	5.6×10^{-1}	6.7×10^2
2	2	1.4×10^{-1}	6.7×10^2
3	3	4×10^{-2}	1.0
4	2	9.8×10^{-3}	6.7×10^2
5	3.5	8.0×10^{-3}	1.0×10^{-1}

11. RESULTADOS

Obtenidos los polvos de las moliendas 1, 2 y 3 se procedió a caracterizarlos mediante la técnica de difracción de rayos x, para determinar si la estructura es cristalina y si efectivamente el compuesto obtenido correspondía a carburo de titanio.

El equipo de difracción de rayos x “D8 Advance” (Figura 18), fue el utilizado para el análisis de las muestras obtenidas durante el proceso de aleación mecánica y con base al software (D8) que maneja, se puede determinar el tipo de estructura que presenta el material analizado.

Consta de un tubo de rayos x con ánodo de cobre, con una potencia máxima de 40 Kw., que es refrigerado por un intercambiador de calor (*chiller*); un contador de centelleo como detector, un goniómetro con un incremento posicional de 1×10^{-4} , las hendiduras de divergencia y de recepción de 0.6 mm, bandeja porta muestras y un filtro $K\beta$ de níquel.

Los parámetros que se utilizaron para el análisis de rayos x de la molienda (1) y (2) fueron: ángulo de incidencia de 2° , un barrido de 5° a 140° y una velocidad de escaneo de 0.2 s/step.

Los valores que se utilizaron para el análisis de rayos x de la molienda (3) fueron: ángulo de incidencia de 2° , un barrido de 10° a 100° y una velocidad de escaneo de 0.2 s/step.

Figura 18. Fotografía del equipo de difracción de rayos x, Universidad del Quindío



11.1 MOLIENDAS HÚMEDAS

En la figura 19 se presentan los difractogramas de las moliendas 1 y 2, en ambos casos se observan los picos característicos de Rutilio (TiO_2) lo que indica que la mayor cantidad del polvo corresponde al material inicial y se presenta en $2\theta = 28^\circ$, 36° , 39° y 57° aproximadamente, en forma de estructura tetragonal; también se observa la presencia de picos característicos de grafito de estructura hexagonal en $2\theta = 24^\circ$, 26° y 70° aproximadamente. Los picos de carburo de titanio más representativos se presenta con estructura cúbica aproximadamente a los ángulos de $2\theta = 36^\circ$, 41° , 61° , 72° y 91° .

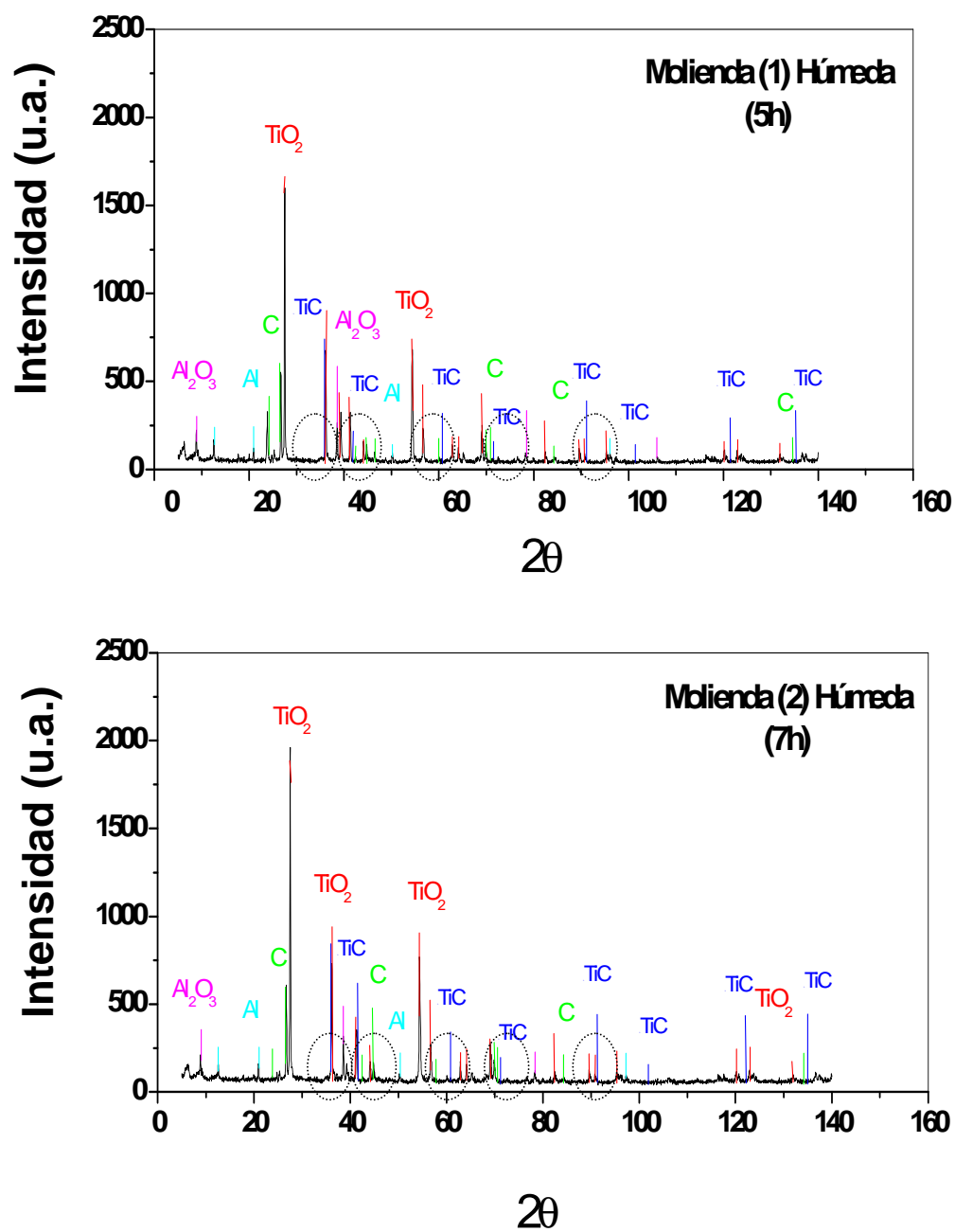
En los difractogramas se presentan también los picos característicos del aluminio (Al) de estructura cúbica en $2\theta = 9^\circ$, 39° , 78° aproximadamente. Los picos de alúmina Al_2O_3 , con estructura cúbica y a $2\theta = 13^\circ$, 21° y 50° aproximadamente. La presencia de la alúmina indica que el aluminio reaccionó con el oxígeno ocasionando oxidación en el material, y no cumplió su principal objetivo que era reaccionar con el dióxido de titanio, para formar el carburo de titanio, como se presenta en la ecuación estequiométrica:



El etanol adicionado a la mezcla de las moliendas 1 y 2, como líquido dispersante, adicionó mas oxígeno al material, dificultando la extracción de las moléculas de O_2 del dióxido de titanio.

De acuerdo a los resultados anteriores, en los difractogramas de las moliendas (1) y (2), mostraron que se formó pequeñas cantidades de TiC, siendo la molienda (2), con más tiempo de proceso, la que presentó los picos de TiC de mayor intensidad, 146 u.a. aproximadamente y a un ángulo de $2\theta = 36^\circ$.

Figura 19. Difractogramas de las moliendas 1 y 2 de TiC a diferentes horas.



11.2 MOLIENDA (3) EN SECO Y EN VACÍO

Para realizar el proceso de la molienda (3) no se adicionó etanol a la mezcla, con el objetivo de disminuir el exceso de O_2 . Antes de iniciar el proceso, se evacuó del tazón, la mayor parte de aire. Se incrementó la intensidad de molienda a los valores más críticos disponibles en el equipo, para promover la formación de carburo de titanio.

Durante las dos moliendas anteriores, en el momento del proceso de aleación mecánica, se observó que los polvos al ser molidos, se estaban alojando en las paredes del tazón, y no participaban del proceso. Debido a esto, se tomó la decisión de que en esta molienda se tomaron muestras de material de tres diferentes partes del molino, para analizar si se presentaba diferencia en los resultados de los espectros y determinar si hay mayor concentración de TiC en alguna de las muestras. Las partes donde se tomaron las muestras fueron las siguientes:

- Polvo adherido a las esferas molidoras (muestra 1).
- Polvo de las paredes del molino (muestra 2).
- Polvo del fondo del tazón contenedor (muestra 3).

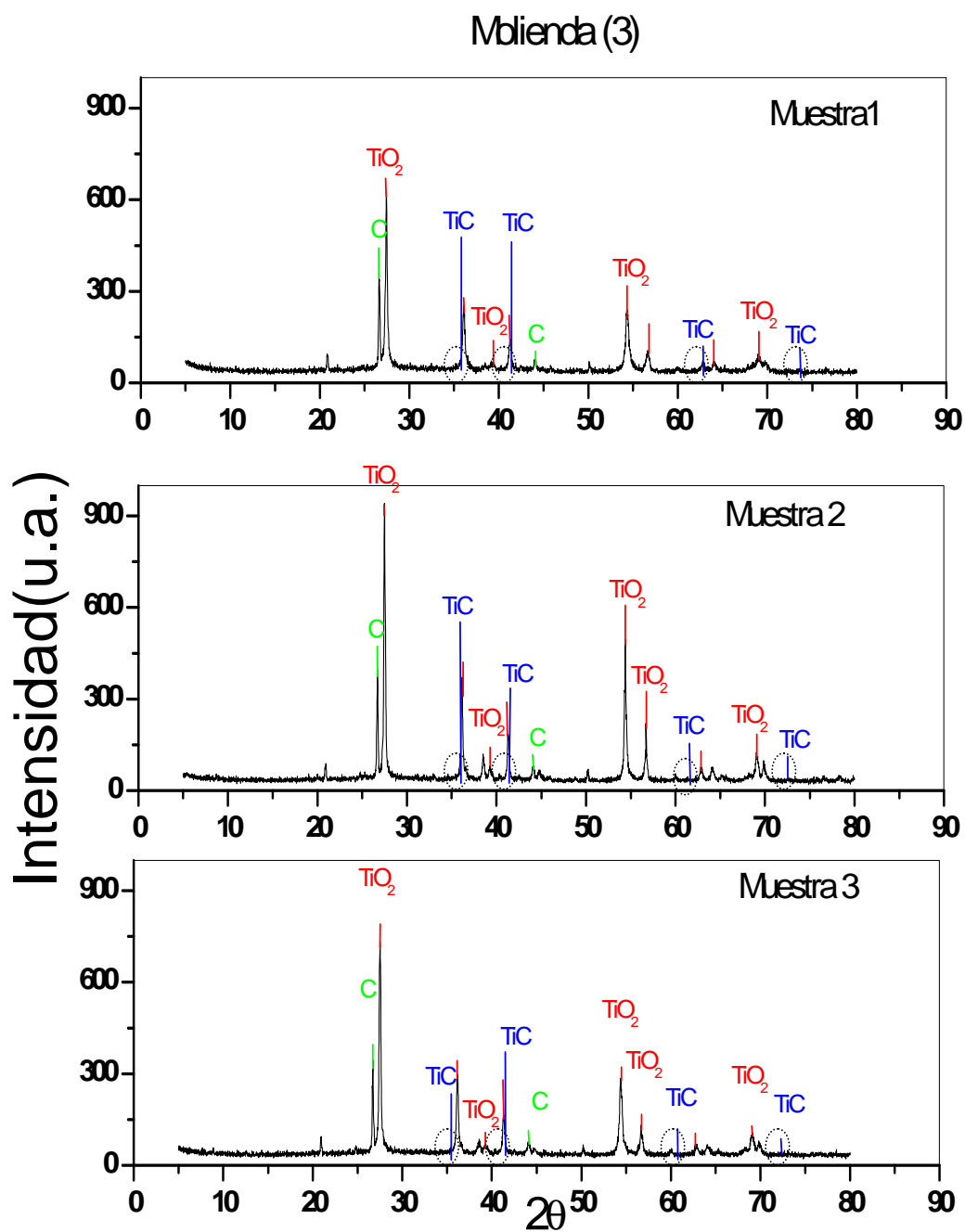
En la figura 20 se presentan, 3 difractogramas que corresponden a las muestras de la molienda (3), tomadas en diferentes partes del tazón. En los difractogramas se observan los picos característicos de la fase Rutilio o dióxido de Titanio TiO_2 , el carburo de Titanio (TiC) y el grafito.

Los picos de carburo de titanio TiC se presentan con sus máximos de intensidad en $2\theta=36^\circ$, 41° , 60° , 72° y 76° . Con estos picos, se evidenció que la mayor intensidad se presentó en el ángulo de $2\theta=36^\circ$ de la muestra (1), con una intensidad de 247 u.a. aproximadamente.

Como se mencionó anteriormente, la mayor concentración de TiC se obtuvo en la muestra (1), que corresponde al polvo adherido a las esferas molidoras; se intuye, que se debe a que en este sitio se presenta mayor energía de impacto, debido a que el material adherido está en constante choque con todas las partes que conforman el tazón de molienda.

Por lo tanto, se puede decir que los difractogramas mostrados indican, que en este molino tipo Atritor se puede obtener carburo de titanio.

Figura 20. Difractogramas Molienda en seco y a presión



12. CONCLUSIONES

- Se obtuvo material en polvo con contenido de carburo de titanio (TiC), a partir de polvos de dióxido de titanio y grafito mediante la técnica de aleamiento mecánico en un molino de bolas tipo atritor.
- Al realizar diferentes moliendas, con distintos parámetros de velocidad, tiempo y relaciones de masas; se encontró en los difractogramas de las moliendas, que en cada una de estos procesos, se manifestaron los picos característicos de carburo de titanio (TiC).
- Se caracterizaron los polvos obtenidos en las diferentes moliendas, mediante la técnica difracción de rayos x, donde se encontró que la molienda (3) seca y en vacío, la muestra (1) contenía el pico de mayor intensidad de TiC (247 u.a. aprox.), a un ángulo de $2\theta=36^\circ$; esto se debió, a que en ésta molienda, se desalojó del tazón del molino el O_2 y no se adicionó etanol a la mezcla para evitar la contaminación del material, además esta muestra pertenece a la tomada de las esferas moledoras, que es el lugar donde mayor energía hay, porque precisamente ellas son las que se encuentran en constante impacto con las diferentes partes del tazón del molino.

13. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

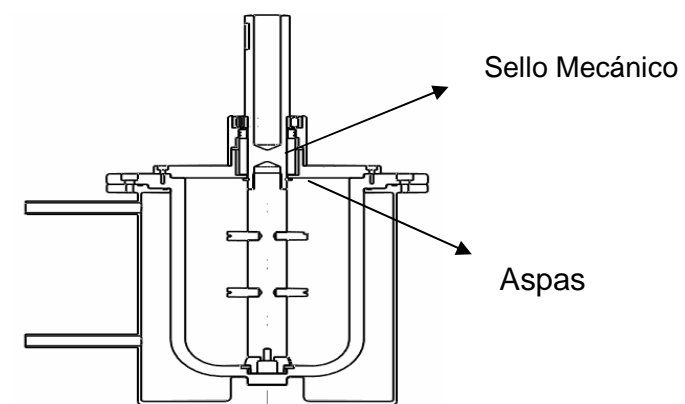
De acuerdo a la experiencia adquirida en el proceso de este proyecto se realizaron varios cambios en el molino para mejorar los resultados de la molienda.

- Se instaló una válvula solenoide para controlar la temperatura del proceso.
- Se encuentra en proceso un proyecto que pretende mejorar el sistema de vacío, al implementar nitrógeno para que reaccione con el material en polvo inicial y así se mejoren las propiedades del material resultante.
- También se proyecta aumentar la longitud de las aspas para que la molienda sea más homogénea. En la figura 21 se presenta una fotografía del eje agitador con sus respectivas aspas y en la figura 22 se muestra un modelo en corte del tazón donde se observa que la longitud de las aspas no alcanzan a remover el polvo que se adhiere a las paredes.

Figura 21. Eje agitador con aspas



Figura 22. Tazón en corte



Con los aportes de este proyecto y los cambios propuestos, se espera que las investigaciones futuras tengan mayor éxito en sus resultados.

BIBLIOGRAFÍA

ALBA DE SANCHEZ, Nelly; CAÑIZALES, Juan Pablo y SÁNCHEZ STHEPA, Héctor. Mecanosíntesis de carburo de titanio. Santiago de Cali, 2004. 19 p. Proyecto de investigación profesoral. Universidad Autónoma de Occidente, Universidad del Valle. Facultad de ingenierías.

BOTERO, Filiberto. Diseño de un molino de bolas tipo Atritor [CD-ROM]. Santiago de Cali, 2005. 1 CD-ROM. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Autónoma de Occidente. Departamento de Energética y Mecánica.

GONZALES, Sofía et al. Construcción de un molino Tipo Atritor y Mecanosíntesis de Carburos de Titanio [CD-ROM]. Santiago de Cali, 2005. 1 CD-ROM. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Autónoma de Occidente. Departamento de Energética y Mecánica.

GONZALES. Obtención de carburos de titanio a partir de dióxido de titanio y grafito. En: Semilleros de Investigación (Abr. –May. 2005); p. 2-3.

LIU, Z. G. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC and NbC by mechanical alloying. En: Appl Phys Lett. Vol. 65, No. 17 (1994); p. 2666

MAN ON LAI, Lila. Mechanical Alloying. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998. 276 p.

NAVAS, Elisa et al. Aleación Mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. En: Revista de Metalurgia. No. 36 (jun. 2000); p.279-286.

PALMA, Rodrigo et al. Nuevos métodos de fabricación mediante tecnologías de polvos [en línea]. Santiago de Chile: Universidad de Chile, 1999. [Consultado en 01 Julio de 2006]. Disponible en Internet: http://cabierta.uchile.cl/revista/12/articulos/12_6/index.html.

RENTERÍA, Jeisson et al. Rediseño y construcción de un molino de bolas tipo Atritor [CD-ROM]. Santiago de Cali, 2007. 1 CD-ROM. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Autónoma de Occidente. Departamento de Energética y Mecánica.

SÁNCHEZ STHEPA, Héctor. Síntesis y caracterización de nuevos materiales utilizando tecnologías de polvos. Santiago de Cali, 2003. 12 p. Proyecto de investigación Colciencias. CÓDIGO: 1106-08-14308CT427-2003.

SHACKELFORD, James y GÜEMES, Alfredo. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros: Difracción de Rayos X. 4 ed. Madrid: Prentice Hall, 1998. 696 p.

SHULTZ, L. Material Science and Engineering. Vol. 97. New York: McGraw-Hill, 1988. 696 p.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. Colorado: Pergamon, 2001. 184 p.

TERESIAK, A. et al. Structure and stability of nanocrystalline TiC-powders obtained by reactive high energy milling. En: NanoStructured materials. Vol. 4, No. 7 (1994); p. 775-786.

Wikipedia: La enciclopedia libre [en línea]. Madrid (España): Wikipedia Foundation, 2007. [Consultado en 10 de septiembre de 2007]. Disponible por internet: es.wikipedia.org.com.